

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



PATENTSCHRIFT 1 137 005

> US 3,193,575

DBP 1 137 005

KL. 12o 23/01

INTERNAT. KL. C 07c

ANMELDETAG: 10. MÄRZ 1961

BEKANNTMACHUNG
DER ANMELDUNG
UND AUSGABE DER
AUSLEGESCHRIFT: 27. SEPTEMBER 1962

AUSGABE DER
PATENTSCHRIFT: 11. APRIL 1963

STIMMT ÜBEREIN
MIT AUSLEGESCHRIFT

1 137 005 (B 61609 IV b/12 o)

1

Es ist aus der deutschen Patentschrift 292 531 bekannt, daß man durch Umsetzung von Naphthalinsulfonsäuren und ihren Homologen mit Formaldehyd oder Formaldehyd abgebenden Mitteln in saurem Medium Kondensationsprodukte erhält, die die schwerlöslichen Bestandteile natürlicher Gerbstoffe mit Leichtigkeit lösen. Für die Kondensation hat man dabei Temperaturen zwischen 60 und 100° C empfohlen. Dieses bekannte Verfahren hat eine Reihe von Nachteilen: Die Kondensation schreitet sehr langsam voran, so daß man zur völligen Bindung des Formaldehyds Reaktionszeiten von ungefähr 24 Stunden in Kauf nehmen muß; mehr als 0,55 Mol Formaldehyd lassen sich an 1 Mol Naphthalinsulfonsäure praktisch nicht ankondensieren. Versucht man das Verfahren auf andere Aldehyde zu übertragen, so erhält man durch zu rasche Reaktion der Aldehyde mit sich selbst außer großen Mengen an unerwünschten Nebenprodukten nur wenig oder kein Naphthalinsulfonsäurekondensat.

Es wurde nun gefunden, daß man die geschilderten Nachteile vermeiden und auf wesentlich verbesserte Weise Kondensationsprodukte aus Naphthalinsulfonsäuren und Aldehyden oder Aldehyde abgebenden Stoffen in saurem Medium herstellen kann, wenn man die Kondensation bei Temperaturen zwischen 100 und 200° C unter erhöhtem Druck durchführt und auf 1 Mol einer Naphthalinsulfonsäure 0,2 bis 2 Mol eines Aldehyds oder die äquivalente Menge eines Aldehyd abgebenden Stoffes verwendet.

Als Naphthalinsulfonsäuren kommen die α - und die β -Naphthalinsulfonsäure und deren Homologen, wie die Methylnaphthalinsulfonsäuren, sowie die entsprechenden Naphthalindisulfonsäuren in Betracht. Dabei ist die β -Naphthalinsulfonsäure von besonderem technischem Interesse.

Als Aldehyde, die nach dem neuen Verfahren umgesetzt werden können, kommen vorzugsweise solche mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen in Betracht, beispielsweise Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd und Furfural. Mit gleich gutem Erfolg kann man Stoffe verwenden, die solche Aldehyde abgeben, beispielsweise Paraldehyd. Technisch besonders wertvolle Kondensationsprodukte erhält man, wenn man als Aldehyd Formaldehyd verwendet. Er kann entweder als solcher, vorzugsweise in wässriger Lösung, oder in Form von Stoffen, die Formaldehyd abgeben, wie Paraformaldehyd, Hexamethylentetramin oder Trioxymethylen, eingesetzt werden.

Die Ausgangsstoffe werden in Gegenwart von Säuren miteinander umgesetzt. Der p_{H-} -Wert der Reaktionsmischung kann zwischen 0,2 und 2 liegen. Vor-

Verfahren zur Herstellung
von Kondensationsprodukten
aus Naphthalinsulfonsäuren und Aldehyden

Patentiert für:

Badische Anilin- & Soda-Fabrik
Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen/Rhein

Dr. Hans-Joachim Nebel,
Ludwigshafen/Rhein-Gartenstadt,
Dr. Hans Stanger, Ludwigshafen/Rhein,
Dr. Otto Hertel, Ludwigshafen/Rhein-Gartenstadt,
und Dr. Albert Palm, Ludwigshafen/Rhein,
sind als Erfinder genannt worden

2

zugweise verwendet man zum Einstellen des p_{H-} -Wertes starke Mineralsäuren. Aus praktischen Gründen bevorzugt man die Schwefelsäure, die in der Regel noch von der Herstellung der Naphthalinsulfonsäuren her im Gemisch vorliegt.

Die Ausgangsstoffe werden in einem geschlossenen Reaktionsbehälter bei Temperaturen über 100° C unter erhöhtem Druck miteinander umgesetzt. Gute Ergebnisse erzielt man mit Kondensationstemperaturen zwischen 100 und 200° C; vorzugsweise arbeitet man zwischen 120 und 140° C. Der zur Durchführung des neuen Verfahrens erforderliche erhöhte Druck läßt sich am einfachsten erzielen, indem man den Dampfdruck der Reaktionsmischung bei der Umsetzungstemperatur ausnutzt. Es ist jedoch auch möglich, beispielsweise unter Zuhilfenahme von Druckpumpen bei einem Druck zu arbeiten, der oberhalb des Dampfdrucks bei der Reaktionstemperatur liegt. Besonders vorteilhaft arbeitet man bei einem Druck zwischen 2 und 12 atm.

Das Mengenverhältnis der Ausgangsstoffe kann bei dem neuen Verfahren in weiten Grenzen gewählt werden. So kann man auf 1 Mol einer Naphthalinsulfonsäure 0,2 bis 2 Mol eines Aldehyds oder die äquivalente Menge eines Aldehyd abgebenden Stoffes verwenden. Wegen ihrer wertvollen technischen Eigenschaften bevorzugte Produkte erhält man, wenn man je 1 Mol einer Naphthalinsulfonsäure mit 0,55 bis 1,1 Mol Formaldehyd kondensiert.

Die Kondensation ist bei Verwendung von Formaldehyd in der Regel in 30 Minuten bis 1 Stunde beendet. Die Umsetzung mit anderen Aldehyden verläuft im allgemeinen langsamer; zur vollständigen Kondensation sind je nach Art des Aldehyds etwa 1 bis 8 Stunden erforderlich. Der Zeitbedarf für die Umsetzung läßt sich leicht durch Vorversuche unter Kontrolle des Aldehydverbrauchs ermitteln. Falls das erhaltene Reaktionsgemisch von der Sulfonierung des Naphthalins oder seiner Homologen her noch größere Mengen an Schwefelsäure enthält, ist es vorteilhaft, diese in bekannter Weise durch Zusatz von Kalk und durch Abfiltrieren des gebildeten Calciumsulfats zu entfernen.

Das neue Verfahren zeichnet sich gegenüber dem bekannten Kondensationsverfahren durch eine Reihe unvorhersehbarer Vorteile aus. Es ermöglicht, Naphthalinsulfonsäuren mit Aldehyden in unerwartet kurzer Zeit umzusetzen. Außerdem kann man es nicht nur mit Formaldehyd, sondern auch mit anderen Aldehyden durchführen, ohne daß infolge einer Reaktion der Aldehyde mit sich selbst störende Mengen an Nebenprodukten entstehen. Von hervorragender Bedeutung ist die Möglichkeit, nach dem neuen Verfahren mehr als 0,55 Mol Formaldehyd mit 1 Mol Naphthalinsulfonsäure umzusetzen, ohne daß durch »Überkondensation« unbrauchbare Produkte erhalten werden.

Die nach dem neuen Verfahren erhältlichen Kondensationsprodukte sind hervorragende Hilfsmittel für die Gerberei; sie haben die Fähigkeit, die schwerlöslichen Bestandteile natürlicher Gerbstoffe zu lösen; außerdem besitzen sie selbst die Fähigkeit zu gerben. Die mehr als 0,55 Mol Formaldehyd auf 1 Mol Naphthalinsulfonsäure enthaltenden Kondensationsprodukte sind den bisher zugänglichen, weniger Formaldehyd enthaltenden Kondensaten durch wesentlich höhere Anteilzahlen beträchtlich überlegen.

Die erfindungsgemäß erhältlichen Stoffe sind außerdem vorzügliche Dispergiermittel, beispielsweise für Farbstoffe und für Papierherstellung.

Man kann die Verfahrensprodukte als wäßrige, erforderlichenfalls mit Kalk entsäuerte Lösungen der freien Sulfonsäuren, wie sie bei der Herstellung anfallen, verwenden; die Lösungen der freien Sulfonsäuren lassen sich jedoch auch vor der Verwendung mit Alkali- oder Erdalkalihydroxyden, mit Ammoniak oder mit Aminen neutralisieren. Vorzugsweise trocknet man die gewünschtenfalls neutralisierten Lösungen jedoch nach bekannten Verfahren, wie Walzen- oder Sprühtrocknung, zu Pulvern, die sich leicht wieder in Wasser lösen lassen. In jeder der genannten Anwendungsformen sind die Produkte temperaturbeständig und unbeschränkt lagerfähig.

Die in den Beispielen genannten Teile und Prozente sind Gewichtseinheiten.

Beispiel 1

1000 Teile Naphthalin werden in 5 Stunden bei 160° C mit 1000 Teilen 98%iger Schwefelsäure sulfoniert. Die erhaltene Sulfonsäure wird mit 500 Teilen Wasser verdünnt, mit 530 Teilen 30%igem wäßrigem Formaldehyd versetzt und die Mischung in einem verbleiten Druckgefäß 30 Minuten auf 120° C erhitzt. Man läßt das Umsetzungsgemisch abkühlen, verdünnt es mit 1000 Teilen Wasser, neutralisiert mit 1000 Teilen Wasser, neutralisiert mit 1000 Teilen 50%iger Natronlauge bis p_H 7,2 bis 8,0 und trocknet

die Lösung auf einem Doppelwalzentrockner zu 2200 Teilen Pulver. Die Gerbstoffanalyse liefert folgende Werte:

Gerbstoff	51,9%
Nichtgerbstoff	43,0%
Anteilzahl	54,6

Die Gerbstoffanalyse wird hier und in den folgenden Beispielen durchgeführt nach den Angaben von A. Küntzel, Gerbereichemisches Taschenbuch, 6. Auflage, 1955, S. 154 bis 170.

Beispiel 2

1000 Teile Naphthalin werden mit 1000 Teilen Schwefelsäure 5 Stunden auf 160° C erhitzt. Nach Verdünnen mit 500 Teilen Wasser wird die Lösung mit 690 Teilen 30%igem Formaldehyd versetzt und in einem verbleiten Druckgefäß 1 Stunde auf 120° C erhitzt. Das entstandene Reaktionsgemisch wird mit 1000 Teilen Wasser verdünnt und mit 1000 Teilen 50%iger Natronlauge bis p_H 7,5 bis 8,0 neutralisiert. Die Lösung wird in einem Sprühdüsentrockner zu 2250 Teilen eines hellbraunen Pulvers getrocknet. Die Gerbstoffanalyse liefert folgende Werte:

Gerbstoff	66,8%
Nichtgerbstoff	30,0%
Anteilzahl	69,1

Beispiel 3

2000 Teile der wie im Beispiel 1 hergestellten Naphthalinsulfonsäure werden mit 1000 Teilen Wasser in einem verbleiten Druckgefäß auf 140° C erhitzt. Im Verlauf von 3 Stunden werden unter Rühren 235 Teile 98%iger Acetaldehyd zugepumpt. Nach beendeter Zupumpen hält man das Gemisch weitere 3 Stunden auf 140° C. Die mit 2000 Teilen Wasser verdünnte Lösung wird mit 1090 Teilen 50%iger Natronlauge bis p_H 7,2 bis 7,8 neutralisiert und filtriert. Durch Eindampfen in einer Trockenpfanne unter vermindertem Druck erhält man 1700 Teile eines hellbraungefärbten Pulvers, dessen Analyse folgende Werte liefert:

Gerbstoff	42,8%
Nichtgerbstoff	52,4%
Anteilzahl	45,0

Beispiel 4

2000 Teile der wie im Beispiel 1 erhaltenen Naphthalinsulfonsäure werden mit 900 Teilen Wasser in einem verbleiten Druckgefäß auf 160° C erhitzt. Man pumpt unter Rühren in 3 Stunden 385 Teile i-Butyr-aldehyd zu und erhitzt dann weitere 3 Stunden auf 160° C. Die erhaltene Lösung wird mit 2000 Teilen Wasser verdünnt, mit 1050 Teilen 50%iger Natronlauge bis p_H 7,2 bis 8,0 neutralisiert, filtriert und auf einem Doppelwalzentrockner zu 1500 Teilen eines hellbraunen Pulvers getrocknet. Die Analyse liefert folgende Werte:

Gerbstoff	39,5%
Nichtgerbstoff	56,0%
Anteilzahl	41,4

Beispiel 5

400 Teile β -Naphthalinsulfonsäure werden mit 100 Teilen Wasser, 50 Teilen 5%iger Salpetersäure

5

und 30 Teilen Furfurol versetzt und in einem geschlossenen Gefäß 3 Stunden auf 120° C erhitzt. Man verdünnt das umgesetzte Gemisch mit 1000 Teilen Wasser, neutralisiert mit 160 Teilen 50%iger Natronlauge, filtriert die Lösung von verharzten Anteilen ab und trocknet sie in einer Trockenpfanne zu 300 Teilen Pulver. Die Gerbstoffanalyse liefert folgende Werte:

Gerbstoff	36,8%	10
Nichtgerbstoff	58,2%	
Anteilzahl	35,0	

Beispiel 6

400 Teile reine β -Naphthalinsulfonsäure versetzt man mit 150 Teilen Wasser und 30 Teilen Crotonaldehyd und erhitzt das Gemisch in einem geschlossenen Gefäß 3 Stunden auf 120° C. Die umgesetzte Lösung wird mit 1000 Teilen Wasser verdünnt, mit 155 Teilen 50%iger Natronlauge neutralisiert, von geringen wasserunlöslichen Anteilen abfiltriert und in einer Trockenpfanne zu 320 Teilen Pulver getrocknet. Die Gerbstoffanalyse liefert folgende Werte:

Gerbstoff	31,4%	25
Nichtgerbstoff	64,8%	
Anteilzahl	30,2	

Beispiel 6

400 Teile reine β -Naphthalinsulfonsäure versetzt man mit 150 Teilen Wasser und 30 Teilen Acrolein und erhitzt die Mischung in einem geschlossenen Gefäß 3 Stunden auf 105° C. Das so umgesetzte Gemisch wird mit 1000 Teilen Wasser verdünnt und mit

6

155 Teilen 50%iger Natronlauge neutralisiert. Die Lösung wird von den wasserunlöslichen Anteilen abfiltriert und in einer Trockenpfanne zu 200 Teilen Pulver getrocknet. Das Endprodukt kann beispielsweise als Dispergiermittel verwendet werden. Die Gerbstoffanalyse liefert folgende Werte:

Gerbstoff	25,2%
Nichtgerbstoff	69,3%
Anteilzahl	23,8

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus Naphthalinsulfonsäuren und Aldehyden oder Aldehyde abgebenden Stoffen in saurem Medium, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Kondensation bei Temperaturen zwischen 100 und 200° C unter erhöhtem Druck durchführt und auf 1 Mol einer Naphthalinsulfonsäure 0,2 bis 2 Mol eines Aldehyds oder die äquivalente Menge eines Aldehyds abgebenden Stoffes verwendet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man von β -Naphthalinsulfonsäure ausgeht.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man von Formaldehyd oder Formaldehyd abgebenden Stoffen ausgeht.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man auf 1 Mol Naphthalinsulfonsäure 0,55 bis 1,1 Mol Formaldehyd oder die äquivalente Menge eines Formaldehyd abgebenden Stoffes verwendet.